



TITLE:

FLUOROCARBENES AND
REACTIONS OF gem-
DIHALOCYCLOPROPANES(
Abstract_要旨)

AUTHOR(S):

Yamanaka, Hiroki

CITATION:

Yamanaka, Hiroki. FLUOROCARBENES AND REACTIONS OF gem-
DIHALOCYCLOPROPANES. 京都大学, 1970, 工学博士

ISSUE DATE:

1970-05-23

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/213376>

RIGHT:

氏 名	山 中 寛 城
	やま なか ひろ き
学 位 の 種 類	工 学 博 士
学 位 記 番 号	工 博 第 199 号
学位授与の日付	昭 和 45 年 5 月 23 日
学位授与の要件	学 位 規 則 第 5 条 第 1 項 該 当
研究科・専 攻	工 学 研 究 科 工 業 化 学 専 攻
学 位 論 文 題 目	FLUOROCARBENES AND REACTIONS OF gem-DIHALOCYCLOPROPANES (含フッ素カルベンおよび gem- ジハロシクロプロパン化合物の反応)
論文調査委員	(主 査) 教 授 舟 阪 渡 教 授 野 崎 一 教 授 宍 戸 圭 一

論 文 内 容 の 要 旨

この論文は「Fluorocarbenes and Reactions of gem-Dihalocyclopropanes (含フッ素カルベンおよび gem-ジハロシクロプロパン化合物の反応) (英文)」と題し、従来ほとんど未知であった 3 種の含フッ素カルベン、すなわち、クロルフルオルカルベン、ブロムフルオルカルベンおよびフェニルフルオルカルベンについて発生法を確立するとともに、これらとオレフィンなどとの反応を通じてその反応性を検討し、一方これらから得られる gem-クロルフルオルシクロプロパン化合物および gem-ブロムフルオルシクロプロパン化合物について、その環開裂反応や還元反応における立体化学的挙動を明らかにしたものである。

論文は 4 部より成り、第 1 部においては上記の 3 種の含フッ素カルベンの発生法とそのオレフィンとの反応が主として取り扱われている。すなわち、まずオレフィンを捕捉剤とする実験によってこれらのカルベンの発生条件を明らかにしたのち、各種のオレフィンとの付加反応を試みて多数の新しい含フッ素シクロプロパン化合物を合成し、その構造を主として H および F の核磁気共鳴スペクトルの解析によって決定し、一方、非対称オレフィンから得られる 2 種の幾何異性体の比を定量してこれらのカルベンの立体選択性に及ぼすハロゲンの分極率と大きさの影響を検討し、また 2 種のオレフィンを用いる競争反応を試みてこれらのカルベンの求電子性を明らかにするとともに、そのオレフィン選択性と安定性との関係について考察を加えている。そしてその結果にもとづき、クロルフルオルカルベンやブロムフルオルカルベンの対オレフィン付加においては、ハロゲンの大きさよりもその分極率の影響が大であって、立体的に安定な syn-または endo-F 体よりはむしろ立体的に不安定な anti-または exo-F 体が優先的に生成すること、これに対してフェニルフルオルカルベンの対オレフィン付加においては、cis- ジ置換オレフィンの場合には立体的に安定な syn-または endo-F 体の生成が優先するが、トリ置換オレフィンの場合には anti-または exo-F 体の生成が優先することなどを結論している。

第 2 部においては、第 1 部の方法によって合成された各種の gem-クロルフルオルまたは gem-ブロム

フルオルシクロプロパン化合物をキノリンやピリジンと加熱するとき起こる環開裂反応が主として立体化学的な立場に立って研究されている。すなわち、まずシクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテンなどにクロルフルオルカルベンまたはジクロルカルベンを付加させて得られる双環性 gem-ジハロシクロプロパン化合物（およびジクロル体の還元によって得られるモノクロル体）を用いる実験によって、これらのシクロプロパン化合物は、塩素が exo-位にあるか endo-位にあるかによって著しく環開裂に対する反応性を異にすることを見出し、この反応の律速段階を concerted disrotatory process と考えるのが適当であるとしている。また cis-2-ブテン、2-メチル-2-ブテンなどから得られる単環性の gem-クロルフルオルまたはブロムフルオルシクロプロパン化合物を用いて行なった同様な実験においても、少数の例外を除いて、この仮説の妥当性を裏付ける結果を得ている。

第3部は、gem-クロルフルオルまたは gem-ブロムフルオルシクロプロパン化合物の還元を取り扱ったもので、還元剤としては、水素化トリブチルスズとトリおよびジブチルシランとが用いられている。水素化トリブチルスズを用いる還元においては、まずこれが gem-クロルフルオルまたは gem-ブロムフルオル体を選択的部分的に還元してモノフルオル体を与えること、臭素は塩素に比較してはるかに還元されやすいこと、塩素の還元はラジカル性開始剤の添加によって著しく促進されることなどから、この反応はラジカル機構によって進行するとみるべきであることを明らかにしたのち、非対称オレフィンに対するクロルフルオルまたはブロムフルオルカルベン付加体のうちの一方の幾何異性体のみについて種々の条件のもとに還元を行ない、生成するモノフルオル体の異性体比を求めることによってこの還元反応の立体特異性に検討を加え、その結果にもとづいて、この反応はピラミッド型の構造をもつ 1-フルオルシクロプロピルラジカルを経由して進行するものであり、還元立体特異性は、その反転速度とスズ水素化物からの水素引き抜き速度との大小によって決定されると結論している。トリブチルまたはジブチルシランを用いる還元においても、上記と同様な実験を行なって同様な結論に到達するとともに、これらの還元剤の還元力が、トリブチルスズ>ジブチルシラン>トリブチルシランの順に減少することを見出している。

第4部は、以上の研究によって得られた結論を纏めて述べたものである。

論文審査の結果の要旨

カルベンとは、炭素が共有結合を通じて2個の原子または原子団と結合している不安定な化学種の総称である。その性質や反応に関する研究が行なわれるようになったのは比較的最近のことであって、特にフッ素を含むカルベンについては、従来ほとんど研究がなされていない。

著者が本研究においてとりあげた含フッ素カルベンは、クロルフルオルカルベン、ブロムフルオルカルベンおよびフェニルフルオルカルベンの3種で、著者は適切な反応原料と反応条件とを組み合わせることによってこれらのカルベンを収量よく発生させ、かつこれらを各種オレフィンに付加させて多数の新しい含フッ素シクロプロパン化合物を合成することに成功するとともに、生成物の H および F の NMR スペクトルを解析して、含フッ素シクロプロパンにおける F のケミカルシフトや vic.H-F 間の結合定数と立体配位との間にかなり一般的な規則性が成り立つことを明らかにし、含フッ素シクロプロパンの構造決定の有力な手段を提供している。

このほか、これらの含フッ素カルベンの求電子性、付加における立体選択性、安定性などについてもそれぞれ詳細な検討がなされ、カルベン化学上貴重な多くの知見が得られている。

また著者は、gem-クロルフルオル、gem-ブロムフルオルおよびモノクロルシクロプロパン類をキノリンなどと加熱する際に起こる環開裂反応について研究して、この反応の速度が出発物質の立体配位に大きく依存することを発見し、この種の開環反応の律速段階がいわゆる concerted disrotatory process であるとの見地に立って実験結果を矛盾なく説明することにほぼ成功している。

さらに、gem-クロルフルオル および gem-ブロムフルオルシクロプロパン化合物の有機スズ およびケイ素水素化物による還元反応に関する研究においては、立体異性体の一方のみを単離し、その還元を試みて反応の立体特異性を検討し、これらの還元反応において中間に生成すると思われる 1-フルオルシクロプロピルラジカルはピラミッド型の構造をもつものであることを結論している。

これを要するに、本研究はフッ素化学、カルベン化学、ラジカル化学などの分野において多くの重要な基礎的知見を与えるのみならず、有機フッ素化合物の合成上工業的に寄与するところも少なくない。

よって、本論文は工学博士の学位論文として価値を有するものと認める。